

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-180983

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int.Cl.

C03C 17/34  
B60J 1/00

(21)Application number : 11-365987

(71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 24.12.1999

(72)Inventor : YAMAMOTO HIDEKI  
YAMAZAKI SEIJI  
HONJO KEIJI  
NISHIDA YOSHIHIRO

(54) COATED GLASS WITH HYDROPHILIC MEMBRANE AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coated glass with a hydrophilic membrane having good stainproof property due to the hydrophilicity and good visibility on the rainy day which is preferable for window glass of vehicles or buildings especially for a window glass formed by bending and/or treated for tempering.

SOLUTION: This glass is coated on the surface by a hydrophilic membrane consisting of a lower layer comprising SiO<sub>2</sub> only or SiO<sub>2</sub> with one or more selected from the group of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and a top layer laminated onto the lower layer and comprising TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> wherein the weight ratio of TiO<sub>2</sub> to SiO<sub>2</sub> is TiO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub>=1:1 to 4:1.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] Hydrophilic film covering glass characterized by having the hydrophilic film with which the laminating of the upper film with which it becomes the lower layer film which consists of SiO<sub>2</sub> or aluminum 2O<sub>3</sub>, and any one or more and SiO<sub>2</sub> of TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, and Ta 2O<sub>5</sub> from TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>, and the weight ratio of TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> becomes a glass front face from TiO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub>=1:1-4:1 was carried out.

[Claim 2] Hydrophilic film covering glass according to claim 1 characterized by containing further 30 or less % of the weight of ZrO<sub>2</sub> to the weight of the upper film.

[Claim 3] Each thickness of the lower layer film and the upper film is hydrophilic film covering glass according to claim 1 or 2 characterized by being 50nm - 200nm.

[Claim 4] SiO<sub>2</sub> content [ as opposed to / when, as for the lower layer film, aluminum 2O<sub>3</sub> is not contained in the film / all the oxides of the lower layer film ] is hydrophilic film covering glass according to claim 1 or 3 which is 50 % of the weight or more, and is characterized [ as opposed to / when aluminum 2O<sub>3</sub> is contained / all the oxides of the lower layer film ] by the content of the sum total of SiO<sub>2</sub> and aluminum 2O<sub>3</sub> being 40 % of the weight or more.

[Claim 5] Glass is hydrophilic film covering glass according to claim 1 to 4 characterized by bending-fabricating and/or strengthening processing in the condition with the hydrophilic film.

[Claim 6] Hydrophilic film covering glass according to claim 1 to 5 characterized by reflective excitation purity being 10% or less.

[Claim 7] Hydrophilic film covering glass according to claim 1 to 6 characterized by being equipped and becoming so that the hydrophilic film may serve as a vehicle outside of the windowpane for cars.

[Claim 8] The manufacture approach of the hydrophilic film covering glass according to claim 1 which consists of the following process.

\*\* The process which forms the hydrophilic film in a glass front face by heat-treating at the process and the \*\*560 degree-C-700 degree C temperature which apply the coating liquid for the upper film containing each raw material for a process, the object for \*\*SiO<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub> which applies the coating liquid which consists of a raw material for lower layer film containing the raw material for SiO<sub>2</sub>.

[Claim 9] The manufacture approach of the hydrophilic film covering glass according to claim 8 characterized by bending-fabricating and/or strengthening processing by heat-treating glass after forming the hydrophilic film.

[Claim 10] The manufacture approach of the hydrophilic film covering glass according to claim 8 or 9 characterized by the mean particle diameter of a primary particle setting these rates to  $Ta/(Tp+Tps+Ta) = 0-0.5$  by TiO<sub>2</sub> conversion, using a crystalline particle (Tp) and/or its sol (Tps), and an amorphous raw material (Ta) 30nm or less as a start raw material of TiO<sub>2</sub> for the upper film.

[Claim 11] The manufacture approach of the hydrophilic film covering glass according to claim 8 to 10 characterized by performing preheating processing of glass at the temperature of 300 degrees C - 620 degrees C before heat-treating.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the hydrophilic film covering glass which has an improvement function in visibility in the time of the antifouling property by the hydrophilic property used in windowpanes, such as an aperture for buildings, and an aperture for cars, especially bending shaping and the windowpane by which strengthening processing was carried out, and rainy weather etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] As an approach for the antifouling property grant and the improvement in visibility in case of rainy weather to the windowpane for cars etc., the hydrophilic processing which improves the concordance of the water-repellent finish and water which flip water is known. Among those, as hydrophilic processing, the hydrophilic processing spray which uses a surfactant as a principal component as an object for the door mirrors of an automobile is put on the market in the car accessory store, for example. Moreover, the plate-like part material to which it was made for the part to expose the photocatalyst impalpable powder for which the hydrophilic processing using the photocatalyst effectiveness attracts attention for example, which makes the anatase mold titania of a publication a subject at JP,5-253544,A from a binder layer front face is begun, and much patents are known recently. Discovering the antifouling effectiveness by the photocatalyst effectiveness which coating agents of ST-K01 of the Ishihara techno, ST-K03, and Taki Chemical, such as tie knock CA-62, are put on the market also as a photocatalyst ingredient, applied these to the base material, and was excellent with heat treatment at ordinary temperature or low temperature is known.

[0003] Furthermore, the goods which secure visibility and antifouling property by sticking on glass the film which formed the hydrophilic film which has a photocatalyst function on the resin base material like the hydro TEKUTO window film of TOTO are already marketed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although the hydrophilic processing spray using a surfactant etc. was sprayed and the good field of view was secured immediately after, in order that a surfactant might flow and fall with rain for a short period of time, there was a problem that the period which can enjoy effectiveness was very short.

[0005] The hydrophilic processing using the photocatalyst effectiveness has flowing and falling [ little ] unlike above-mentioned surfactant system hydrophilic processing, and a hydrophilic property can be discovered according to the effectiveness which disassembles dirt according to the photocatalyst effectiveness at a long period of time. However, a coat and the photocatalyst coating agent marketed given [ above-mentioned ] in JP,5-253544,A were applied to glass, and when the coat which has a photocatalyst function was formed, there was a big problem. The glass currently used for the aperture of a building or a car is glass called the soda lime silicate glass which uses  $\text{Na}_2\text{O}$ , and  $\text{CaO}$  and  $\text{SiO}_2$  as a principal component. If heat treatment for bending shaping or strengthening processing is performed like the glass used for cars after forming the above-mentioned coat on this glass On the occasion of heat treatment, sodium was eluted in the coat from glass and there was mainly a problem which decreases and vanishes remarkably the photocatalyst effectiveness of the semi-conductor (for example, anatase mold titania) which discovers the photocatalyst effectiveness. for this reason, like [ when a base material is glass / it is transparent and ] JP,9-227159,A the method windowpane for vehicles equipped with the layer containing a light catalytic semiconductor material which increased the thickness of a coat remarkably or was joined on the surface of the base material of order was indicated to be After performing heat treatment for bending shaping or strengthening processing, there is whether the photocatalyst film is processed at low temperature, what it can be satisfied with endurance sides, such as film reinforcement, of enough was not obtained, but there was a problem which cannot enjoy effectiveness at a long period of time. Moreover, about the case where a film with the hydrophilic film which has a photocatalyst function is stuck on

glass, there are problems, such as a strong problem and degradation of the film of a base material itself, and effectiveness was not able to be enjoyed at a long period of time, either.

[0006] Glass which in addition to these problems the hydrophilic film is already formed in the glass front face before glass wearing on a car from making a configuration from the glass size of arbitration, the ease of membrane formation, the ease of carrying out of quality control, etc., and moreover has the hydrophilic property and endurance by the photocatalyst effectiveness is desired. After forming the hydrophilic film on plate-like glass especially, even if it heat-treats bending shaping, strengthening processing, etc., the hydrophilic film covering glass which has the photocatalyst operation in which the hydrophilic ability by the photocatalyst effectiveness is fully demonstrated is called for.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The lower layer film which makes this invention in view of the technical problem mentioned above, and becomes a glass front face from SiO<sub>2</sub> or aluminum 2O<sub>3</sub>, and any one or more and SiO<sub>2</sub> of TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, and Ta 2O<sub>5</sub>. By carrying out the laminating of the upper film which consists of ZrO<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> on it, and covering the hydrophilic film which limited the component ratio of the upper film especially Even if this glass performed heat treatment in elevated temperatures, such as bending shaping and/or strengthening processing, it found out that the photocatalyst effectiveness required to discover the hydrophilic function which continued and was excellent in the long period of time, and endurance, such as abrasion resistance, could fully be discovered.

[0008] Namely, the lower layer film with which the hydrophilic film covering glass of this invention becomes a glass front face from SiO<sub>2</sub> or aluminum 2O<sub>3</sub>, and any one or more and SiO<sub>2</sub> of TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, and Ta 2O<sub>5</sub>. It is characterized by coming to carry out the laminating of the upper film with which it consists of TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>, and the weight ratio of TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> consists of TiO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub>=1:1-4:1.

[0009] Moreover, the hydrophilic film covering glass of this invention is characterized by containing further 30 or less % of the weight of ZrO<sub>2</sub> to the weight of the upper film.

[0010] Furthermore, the hydrophilic film covering glass of this invention is characterized by each thickness of the lower layer film and the upper film being 50nm - 200nm.

[0011] Furthermore, when, as for the hydrophilic film covering glass of this invention, aluminum 2O<sub>3</sub> is not contained for the lower layer film in the film, SiO<sub>2</sub> content to all the oxides of the lower layer film is 50 % of the weight or more, and when aluminum 2O<sub>3</sub> is contained, it is characterized by the content of the sum total of SiO<sub>2</sub> and aluminum 2O<sub>3</sub> being 40 % of the weight or more to all the oxides of the lower layer film.

[0012] The hydrophilic film covering glass of this invention is characterized by bending-fabricating and/or strengthening processing glass in the condition with the hydrophilic film further again.

[0013] Furthermore, the hydrophilic film covering glass of this invention is characterized by reflective excitation purity being 10% or less.

[0014] Furthermore, the hydrophilic film covering glass of this invention is characterized by being equipped and becoming so that the hydrophilic film may serve as a vehicle outside of the windowpane for cars.

[0015] Moreover, the manufacture approach of the hydrophilic film covering glass of this invention is characterized by consisting of the following process.

\*\* The process which forms the hydrophilic film in a glass front face by heat-treating at the process and the \*\*560 degree-C-700 degree C temperature which apply the coating liquid for the upper film containing each raw material for a process, the object for \*\*SiO<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub> which applies the coating liquid which consists of a raw material for lower layer film containing the raw material for SiO<sub>2</sub>.

[0016] Furthermore, after the manufacture approach of the hydrophilic film covering glass of this invention forms the hydrophilic film, it is characterized by bending-fabricating and/or strengthening processing by heat-treating glass.

[0017] Furthermore, the mean particle diameter of a primary particle is TiO<sub>2</sub> conversion about these rates, using a crystalline particle (Tp) and/or its sol (Tps), and an amorphous raw material (Ta) 30nm or less as a start raw material of TiO<sub>2</sub> for the upper film, and the manufacture approach of the hydrophilic film covering glass of this invention is characterized by being referred to as  $Ta/(Tp+Tps+Ta) = 0-0.5$ .

[0018] Furthermore, the manufacture approach of the hydrophilic film covering glass of this invention is [0019] characterized by performing preheating processing of glass at the temperature of 300 degrees C - 620 degrees C before heat-treating.

[Embodiment of the Invention] This invention can carry out the laminating of the lower layer film which becomes a glass front face from SiO<sub>2</sub> or aluminum 2O<sub>3</sub>, and any one or more and SiO<sub>2</sub> of TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, and Ta 2O<sub>5</sub>, and the upper film which consists of ZrO<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> on it, and can produce the hydrophilic film covering glass which has a photocatalyst function by heat-treating at an elevated temperature.

[0020] Especially, the glass used for a base material does not need to be special glass, and the silicate glass

containing alkali components and alkaline earth components, such as  $\text{Na}_2\text{O}$  used for the usual windowpane for cars, a usual structural windowpane, etc. and  $\text{CaO}$ , can be used for it. Moreover, the glass which began to clear no coloring and was colored the color of Green, bronze, etc. can also be used.

[0021]  $\text{SiO}_2$  of the component of the lower layer film formed in a glass front face controls the invasion on the upper film of an effluent from the glass at the time of heat treatment. Furthermore, the excitation purity of the improvement in chemical durability, the improvement in adhesion with the upper film and glass, and the reflected light of glass with the hydrophilic film can be stopped by adjustment of contents other than  $\text{SiO}_2$ . In order to raise chemical durability, such as acid resistance, alkali resistance, and a water resisting property, especially, the content ratio of each oxide is chosen as reference for pH (Point of Zero Charge) from which the charge of each oxide becomes zero.

[0022] Moreover, in order to stop the excitation purity of the reflected light, the content ratio and thickness of an oxide from which each refractive index in the lower layer film differs are controlled according to the refractive index and thickness of the upper film. The refractive index of the upper film used by this invention may be higher than glass, may become a color which is greatly different from the purple reflected color of which glass original when not performing refractive-index control of the lower layer film, and may spoil salability greatly depending on an application. In this case, the excitation purity generally called non-luster by a presentation and thickness adjustment is controllable to 10% or less. When aluminum  $2\text{O}_3$  is not contained in the lower layer film from these things,  $\text{SiO}_2$  content to all the oxides of the lower layer film has 50 desirable % of the weight or more. Moreover, when aluminum  $2\text{O}_3$  is contained in the lower layer film, 40 % of the weight or more has the desirable content of the sum total of  $\text{SiO}_2$  and aluminum  $2\text{O}_3$  to all the oxides of the lower layer film. In addition, as for the last thickness of the lower layer film, it is desirable to make it 50nm – 200nm from the effluent control from glass and endurance, such as abrasion resistance. Moreover, as a raw material of  $\text{SiO}_2$ , aluminum  $2\text{O}_3$ , and  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  used for the lower layer film, things can be carried out, for example using various metal alkoxides, a nitrate, a chloride, and the commercial drug solution that serves as various oxides after heat treatment.

[0023] The upper film formed on the lower layer film needs to consist of  $\text{SiO}_2$  of the component which improves a hydrophilic property and endurance, and  $\text{TiO}_2$  of the component which mainly discovers the photocatalyst effectiveness, and needs to set the ratio of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  in the upper film to  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2=1:1-4:1$  by the weight ratio from the photocatalyst effectiveness, endurance, especially abrasion resistance. As for the last thickness, it is desirable to make it 50nm – 200nm from the photocatalyst effectiveness, and a hydrophilic property and endurance. Although  $\text{ZrO}_2$  is effective in using together with  $\text{SiO}_2$  and improving chemical durability and photocatalyst activity including alkali resistance, since the upper film will become cloudy and the appearance as glass will be spoiled if the content to the total amount of oxides of the upper film exceeds 30 % of the weight, it needs to carry out a content to 0 – 30% of the weight.

[0024] Nitrates, such as chlorides, such as metal alkoxides, such as zirconium propoxide and zirconium butoxide, a zirconium chloride, and zirconium oxychloride (eight hydrates), and an oxy-zirconium nitrate (two hydrates), the chlorine content zirconium alkoxide expressed with  $\text{Zr}(\text{OC}_m\text{H}_{2m+1})_x\text{Cl}_y$  (mx, y: an integer,  $x+y=4$ ) can be used that what is necessary is just what generates a zirconium dioxide after the last heat treatment as a raw material of  $\text{ZrO}_2$  which constitutes the upper film.

[0025] That what is necessary is just what generates silicon oxide after the last heat treatment as a raw material of  $\text{SiO}_2$  which constitutes the upper film For example, a tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, methyl trimetoxysilane, What was stabilized with stabilizing agents, such as alkoxysilane, such as methyl triethoxysilane, those hydrolyzates, a polycondensation object, and an acetylacetone, Moreover, the silica drug solution P (made in a COL coat) and MSH2 (Mitsubishi Chemical make) of a particle silica with a particle diameter of 40nm or less and further marketing, for example, COL coats, CSG-DI -0600 (Chisso make), IPA-ST (Nissan Chemical Industries), etc. can be used.

[0026] The sol which distributed to the solvent the crystalline particle (Tp) and/or it whose mean particle diameter of a primary particle is 30nm as a raw material of  $\text{TiO}_2$  which constitutes the upper film in order to maintain the transparency of glass can be used. for example, as fine-particles-like  $\text{TiO}_2$  particle for photocatalysts (Tp) For example, ST-01, ST-21 (product made from the Ishihara techno), SSP-25, SSP-20 (Sakai Chemical Industry make), It is possible to use PC-101 (Titan Kogyo make), super tie TANIA F-6, super tie TANIA F-5 (product made from Showa titer NIUMU), DN-22A (FURUKAWA make), etc. Moreover, as a crystalline particle distribution sol drug solution (Tps), it is also possible to use STS-01, STS-02 (product made from the Ishihara techno), A-6, M-6 (Taki Chemical make), etc., and ST-K01, ST-K03 (product made from the Ishihara techno), etc. which are the mixture of  $\text{TiO}_2$  particle for photocatalysts and a silica raw material can be used further, for example. In the raw material of  $\text{TiO}_2$  in order to raise endurance, such as improvement in adhesion with the lower layer film, and abrasion resistance, furthermore to a crystalline particle (Tp) and a

crystalline particle distribution sol (Tps) Ti alkoxides, such as titanium isopropoxide and titanium butoxide, and a chloride like  $\text{TiCl}_4$ . The chlorine content zirconium alkoxide expressed with  $\text{Ti}(\text{OC}_m\text{H}_{2m+1})_x\text{Cl}_y$  (mx, y: an integer,  $x+y=4$ ) can also mix amorphous raw materials (Ta), such as what stabilized them with stabilizing agents, such as an acetylacetone. In addition, fine-particles-like  $\text{TiO}_2$  particle for photocatalysts is satisfactory, even if it can distribute to a coat drug solution easily and mixes and distributes [ by mixed actuation, for example, a ball mill etc., in which it is generally used to distribute fine particles into a liquid, ] together with  $\text{ZrO}_2$  source,  $\text{SiO}_2$  source, and amorphous  $\text{TiO}_2$  raw material (Ta) in that case. Under the present circumstances, since the upper film will become cloudy and the transparency as glass will be spoiled if  $\text{Ta}/(\text{Tp}+\text{Tps}+\text{Ta})$  exceeds [ the mean particle diameter of a primary particle / the rate of a crystalline particle (Tp) 30nm or less and/or its sol (Tps), and an amorphous raw material (Ta) ] 0.5 by  $\text{TiO}_2$  conversion, it is desirable zero to 0.5 and to set  $\text{Ta}/(\text{Tp}+\text{Tps}+\text{Ta})$  to 0.03 to 0.45 preferably.

[0027] After forming the lower layer film and the upper film on a glass front face, for example, after being cut by the required form to the glass for cars, in order to bending-fabricate and/or strengthening process like door glass or back window glass further depending on bending shaping and the case, it heat-treats more preferably 560 degrees C - 700 degrees C at a 600 degrees C - 700 degrees C elevated temperature with glass temperature. While this fabricates [ bending- ] and/or processes [ strengthening- ] glass, the lower layer film and the upper film are firmly burned on glass, and sufficient endurance can be acquired by it. It is effective in furthermore a part of crystallinity of  $\text{TiO}_2$  of the upper film improving. In addition, about any glass other than the windowpane for automobiles, bending shaping in the case of heat treatment at an elevated temperature and strengthening processing cannot be performed, either.

[0028] In addition, before performing heat treatment in the above-mentioned elevated temperature after forming the lower layer film and the upper film on glass From the purpose on production of preventing deterioration of the film by a blemish, humidity, etc. in the case of passing through processes, such as the time of cutting glass and a material awaiting disposition After carrying out the laminating of the lower layer film and the upper film on glass, before heat-treating at 560-700 degrees C, with glass temperature, preheating can be more preferably carried out at 450 degrees C - 620 degrees C, and 300 degrees C - 620 degrees C of things for which a certain amount of reinforcement is given to a coat can also be performed if needed. In addition, about such preheating, it is the same also to the case where it heat-treats at elevated temperatures, such as a strengthening aperture of a building, and a half-strengthening aperture, besides the glass for cars which performs bending shaping and strengthening processing.

[0029]

[Example] Hereafter, an example explains this invention concretely. However, this invention is not limited by these examples. In addition, the evaluation approach of the hydrophilic film covering glass of this invention is shown below.

[0030] The [evaluation approach] The following evaluation was performed about the obtained sample as back window glass with the hydrophilic film which used the hydrophilic film for the vehicle outside for cars. The evaluation result was shown in Table 1.

[0031] \*\* In order to evaluate fluoroscopy nature required for initial haze glass, the haze value (haze value) was measured. The haze value  $H_0$  considered 1% or less as success (O), and what has  $H_0$  [ larger ] than 1% was taken as rejection (x).

[0032] \*\* In wear-resistant real use, the film did not exfoliate easily, and in order to check getting damaged remarkably and not becoming cloudy while in use, wear wheel CS-10F and load 500gf estimated the haze value by the Taber's abrasion resistance test. Haze variation  $**H$  ( $**H=H_{\text{Max}}-H_0$ ) of the initial haze value  $H_0$  and the maximum haze value  $H_{\text{Max}}$  under 1000 rotations is  $**H \leq 2\%$ , and the judgment considered the case where the hydrophilic film remained after 1000 rotations as success (O), and made rejection (x) that in which the hydrophilic film has exfoliated after  $**H > 2\%$  or 1000 rotations.

[0033] \*\* It is whenever [ disassembly / of stearin acid ] and the photocatalyst activity of the capacity which disassembles the dirt with which the photocatalyst activity front face was stained was evaluated. The evaluation approach is Paragon. 1000 (FT-IR made from Perkin-Elmer Co. and Ltd. a spectrum equipment) is used. The peak intensity (absorbance A) resulting from the C-H stretching vibration of the stearin acid which appears from  $2910\text{cm}^{-1}$  to  $2920\text{cm}^{-1}$  After [ A1 ] irradiating A0 and ultraviolet rays stearin acid spreading before Ab for 1 hour at the time of stearin acid spreading, it asked, respectively, and variation:  $\{(A_0-A_b)-(A_1-A_b)\} \times 1000$  of peak intensity were computed, and it considered as whenever [ disassembly / of stearin acid ]. (Photocatalyst activity becomes high, so that whenever [ stearin acid decomposition ] is large) . In addition, spreading to the sample of stearin acid was immersed in the 3wt% stearin acid-ethanol solution in the sample, and was performed by pulling up by 8 mm/sec. In the source of ultraviolet rays, ultraviolet-rays reinforcement on the front face of a sample was made into  $4 \text{ mW/cm}^2$  (365nm) using black light floor line15BLB (product made from the Toshiba electrical

and electric equipment). The judgment considered the case where the variation of said peak intensity was five or more as success (O), and made less than five rejection (x).

[0034] \*\* In order to raise hydrophilic maintenance nature antifouling property and the visibility in case of rainy weather, the thing with the hydrophilic property of the front face by which hydrophilization was once carried out in addition to photocatalyst activity done for period maintenance is important. The contact angle over water after leaving it in the laboratory under the environment below ultraviolet-rays on-the-strength 1 microwatt/cm<sup>2</sup> (365nm) estimated hydrophilic maintenance nature for seven days after sample production. The contact angle theta of seven days after considered  $\theta \leq 20$  degrees as success (O), and the judgment showed  $\theta > 20$  degrees by rejection (x).

[0035]

[Example 1] [Sample production] CSG-DI -0600 (Chisso make) was used for SiO<sub>2</sub> raw material for what stabilized titanium isopropoxide by the acetylacetone in TiO<sub>2</sub> raw material of the coat drug solution of the lower layer film, and ethanol (product made from KISHIDA chemistry) was used for the solvent, and it prepared so that the component ratio of the lower layer film might be set to 27TiO<sub>2</sub> and 73SiO<sub>2</sub> by oxide weight conversion. In SiO<sub>2</sub> raw material of the coat drug solution of the upper film, CSG-DI -0600 (Chisso make), a crystalline TiO<sub>2</sub> particle raw material and SiO<sub>2</sub> raw material — ST-K01 (TiO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub> = 8:2 [oxide weight conversion] —) Using the product made from the Ishihara techno, ethanol (product made from KISHIDA chemistry) and 1-methoxy-2-propanol (product made from KISHIDA chemistry) were used for the solvent, and it prepared so that a coat component ratio might be set to 40SiO<sub>2</sub> and 60TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub> from a crystalline TiO<sub>2</sub> particle raw material) by oxide weight conversion.

[0036] next, water, a detergent, and the float glass plate (soda lime silicate glass —) of the Green color often washed in Seria Glass size : to 1000mmx1800mm and glass thickness:3.5mm Carry out a coat using a lower layer film coat drug solution with a dip coating method, and it dries at 200 degrees C. After lowering glass temperature to a room temperature, a coat is further carried out using the upper film coat drug solution. By heat-treating at 600 degrees C with glass temperature, pretreating the print of cutting, seaming, a black frame, and a heat ray in a predetermined configuration, and performing bending baking at a maximum of 650 degrees C with glass temperature, after drying at 200 degrees C Thickness obtained the back window glass to which the lower layer film and thickness of 27TiO<sub>2</sub> and 73SiO<sub>2</sub> of 1.60 were carried out by 80nm, and the coat of the refractive index was carried out for the refractive index by 80nm by the upper film of 40SiO<sub>2</sub> and 60TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub> from a crystalline TiO<sub>2</sub> particle raw material) of 1.69.

[0037] [Evaluation result] As a result of the approach of showing the obtained hydrophilic film covering glass above estimating, as it was shown in Table 1, the sample had sufficient abrasion resistance and a sufficient hydrophilic property, having photocatalyst activity, even if it used it for the windowpane for cars (a film side is a vehicle outside). When it furthermore asked for the excitation purity of light reflection of a sample depending on "how to ask for the excitation purity of JIS Z 8701 publication", 6.5% and a low value are acquired, there is no discoloration of the big reflected color by having prepared the hydrophilic film also in appearance, and salability was not spoiled greatly.

[0038] in addition, when the outdoor exposure of the usual back window glass was actually carried out as a reference, dirt was attached and condition was evaluated, compared with the glass to which a coat is not attached, it was markedly alike, and has checked that there was little dirt.

[0039]

[Table 1]

サンプル	初期ヘーズ	耐摩耗性	光触媒活性	親水維持性	総合評価
実施例 1	○	○	1 4	○	合格
実施例 2	○	○	1 0	○	合格
実施例 3	○	○	1 8	○	合格
比較例 1	○	x	3 0	○	不合格
比較例 2	○	○	1	○	不合格
比較例 3	○	○	2	○	不合格
比較例 4	x				不合格
比較例 5	x				不合格

[0040]

[Example 2] In ZrO<sub>2</sub> raw material of the coat drug solution of the upper film, ZrOCl<sub>2</sub> (product made from KISHIDA chemistry), The drug solution which distributed MSH2 (Mitsubishi Chemical make) and PC-101 (Titan



Kogyo make) with the ball mill at ethanol (product made from KISHIDA chemistry) in CSG-DI -0600 (Chisso make), SiO<sub>2</sub> raw material, and the crystalline TiO<sub>2</sub> particle raw material is used for SiO<sub>2</sub> raw material. Furthermore, the drug solution which stabilized titanium isopropoxide (product made from KISHIDA chemistry) by the acetylacetone (product made from KISHIDA chemistry) is used for amorphous TiO<sub>2</sub> raw material. Ethanol and 1-methoxy-2-propanol (product made from KISHIDA chemistry) are used for a solvent. It prepares so that a coat component ratio may be set to 10ZrO<sub>2</sub>, 30SiO<sub>2</sub>, 40TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub> from a crystalline TiO<sub>2</sub> particle raw material), and 20TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub> from amorphous TiO<sub>2</sub> raw material) by oxide weight conversion. After bending baking, thickness carried out like the example 1, except that it was made for a refractive index to become the upper film of 10ZrO<sub>2</sub>, 30SiO<sub>2</sub>, 40TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub> from a crystalline TiO<sub>2</sub> particle raw material), and 20TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub> from amorphous TiO<sub>2</sub> raw material) of 1.77 by 85nm.

[0041] As shown in Table 1, the sample had sufficient abrasion resistance and a sufficient hydrophilic property, having photocatalyst activity, even if it used it for the windowpane for cars (a film side is a vehicle outside). Moreover, 0.3% and a very low value were acquired and the excitation purity of light reflection did not have sense of incongruity compared with the glass which there is no discoloration of the reflected color by having prepared the hydrophilic film also in appearance, and was used as the substrate. Although appearance evaluation after 8-hour immersion was performed to the sodium hydroxide of 1 convention maintained at the hydrochloric acid of 1 convention kept at 23 degrees C \*\*2 degrees C with the appearance evaluation after 24-hour immersion at 23 degrees C \*\*2 degrees C in order to investigate the acid resistance and the alkali resistance of a sample furthermore, it had the chemical resistance which is completely changeless and was excellent.

[0042] in addition, when the outdoor exposure of the usual back window glass was actually carried out as a reference, dirt was attached and condition was evaluated, compared with the glass to which a coat is not attached, it was markedly alike, and has checked that there was little dirt.

[0043]

[Example 3] It prepares so that the coat component ratio of the coat drug solution of the upper film may be set to 40SiO<sub>2</sub>, 40TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub> from a crystalline TiO<sub>2</sub> particle raw material), and 20TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub> from amorphous TiO<sub>2</sub> raw material) by oxide weight conversion. After bending baking, thickness carried out like the example 2, except that it was made for a refractive index to become the upper film of 40SiO<sub>2</sub>, 40TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub> from a crystalline TiO<sub>2</sub> particle raw material), and 20TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub> from amorphous TiO<sub>2</sub> raw material) of 1.67 by 80nm.

[0044] As shown in Table 1, the sample had sufficient abrasion resistance and a sufficient hydrophilic property, having photocatalyst activity, even if it used it for the windowpane for cars (a film side is a vehicle outside). Moreover, when asked for the excitation purity of light reflection, 8.5% and a low value are acquired, there is no discoloration of the big reflected color by having prepared the hydrophilic film also in appearance, and salability was not spoiled greatly. in addition, when the outdoor exposure of the usual back window glass was actually carried out as a reference, dirt was attached and condition was evaluated, compared with the glass to which a coat is not attached, it was markedly alike, and has checked that there was little dirt.

[0045]

[The example 1 of a comparison] It is ST-K01 (using TiO<sub>2</sub>:SiO [ 2= 8:2 ] [oxide weight conversion], ethanol (product made from KISHIDA chemistry), and 1-methoxy-2-propanol (product made from KISHIDA chemistry), the lower layer film was not prepared but the coat of direct ST-K01 was formed on glass, and except that it was made for thickness to be set to 300nm after bending baking, it carried out like the example 1.) to the crystalline TiO<sub>2</sub> particle raw material of the coat drug solution of the upper film, and SiO<sub>2</sub> raw material. As shown in Table 1, there was no abrasion resistance.

[0046]

[The example 2 of a comparison] ST-K03 (a 2= 5:5-fold TiO<sub>2</sub>:SiO quantitative ratio, product made from the Ishihara techno), ethanol (product made from KISHIDA chemistry), and 1-methoxy-2-propanol (product made from KISHIDA chemistry) were used for the coat drug solution, the lower layer film was not prepared but the coat of direct ST-K03 was formed on glass, and except that it was made for thickness to be set to 90nm after bending baking, it carried out like the example 1. As shown in Table 1, there was no photocatalyst activity.

[0047]

[The example 3 of a comparison] It prepared so that the coat component ratio of the coat drug solution of the upper film might be set to 60SiO<sub>2</sub> and 40TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub> from a crystalline TiO<sub>2</sub> particle raw material) by oxide weight conversion, and it carried out like the example 2 except having made it become the upper film of 60SiO<sub>2</sub> and 40TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub> from a crystalline TiO<sub>2</sub> particle raw material) after bending baking. As shown in Table 1, there was no photocatalyst activity.

[0048]

[The example 4 of a comparison] It prepares so that the coat component ratio of the coat drug solution of the upper film may be set to 40SiO<sub>2</sub>, 20TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub> from a crystalline TiO<sub>2</sub> particle raw material), and 40TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>



from amorphous  $\text{TiO}_2$  raw material) by oxide weight conversion. It carried out like the example 3 except having made it become the upper film of  $40\text{SiO}_2$ ,  $20\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$  from a crystalline  $\text{TiO}_2$  particle raw material), and  $40\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$  from amorphous  $\text{TiO}_2$  raw material) after bending baking. As shown in Table 1, visibility did not have an initial haze at a rejection.

[0049]

[The example 5 of a comparison] It prepared so that the coat component ratio of the coat drug solution of the upper film might be set to  $50\text{ZrO}_2$ ,  $10\text{SiO}_2$ , and  $40\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$  from a crystalline  $\text{TiO}_2$  particle raw material) by oxide weight conversion, and it carried out like the example 2 except having made it become the upper film of  $50\text{ZrO}_2$ ,  $10\text{SiO}_2$ , and  $40\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$  from a crystalline  $\text{TiO}_2$  particle raw material) after bending baking. As shown in Table 1, visibility did not have an initial haze at a rejection.

[0050]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to the hydrophilic film covering glass of this invention, even if the operating environment which the purposes, such as improvement in visibility in case of the rainy weather by the hydrophilic property and antifouling, take endurance which uses the hydrophilic film for the vehicle outside of the windowpane for cars also forms the hydrophilic film before heat treatment for bending shaping and/or strengthening processing, it can offer glass with sufficient endurance, a hydrophilic property, antifouling property by the photocatalyst, etc.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-180983

(P2001-180983A)

(43) 公開日 平成13年7月3日 (2001.7.3)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームコード (参考)

C 0 3 C 17/34

C 0 3 C 17/34

4 G 0 5 9

B 6 0 J 1/00

B 6 0 J 1/00

H

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-365987

(22) 出願日 平成11年12月24日 (1999. 12. 24)

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 山本 秀樹

三重県松阪市大町1510 セントラル硝子  
株式会社硝子研究所内

(72) 発明者 山崎 誠司

三重県松阪市大町1510 セントラル硝子  
株式会社硝子研究所内

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 親水膜被覆ガラスおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】車両用窓ガラス或いは建築用窓ガラス等の、特に曲げ成形および／または強化処理された窓ガラスに好適な、親水性による防汚性と雨天時等の視認性に優れた親水膜被覆ガラスを得ること。

【解決手段】 ガラス表面に、 $\text{SiO}_2$ のみ、または $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ の何れか1つ以上と $\text{SiO}_2$ からなる下層膜と、 $\text{TiO}_2$ と $\text{SiO}_2$ からなり、且つ $\text{TiO}_2$ と $\text{SiO}_2$ との重量比が $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 = 1 : 1 \sim 4 : 1$ からなる上層膜が積層された親水膜を被覆すること。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス表面に、 $\text{SiO}_2$ のみ、または $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ の何れか1つ以上と $\text{SiO}_2$ からなる下層膜と、 $\text{TiO}_2$ と $\text{SiO}_2$ からなり、且つ $\text{TiO}_2$ と $\text{SiO}_2$ との重量比が $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2=1:1\sim 4:1$ からなる上層膜が積層された親水膜を有することを特徴とする親水膜被覆ガラス。

【請求項2】 上層膜の重量に対して、30重量%以下の $\text{ZrO}_2$ をさらに含有することを特徴とする請求項1記載の親水膜被覆ガラス。

【請求項3】 下層膜、上層膜の膜厚は、何れも50nm～200nmであることを特徴とする請求項1または2記載の親水膜被覆ガラス。

【請求項4】 下層膜は、その膜中に $\text{Al}_2\text{O}_3$ が含まれない場合には、下層膜の全酸化物に対する $\text{SiO}_2$ 含有量は50重量%以上であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が含まれる場合には、下層膜の全酸化物に対して、 $\text{SiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の合計の含有量が40重量%以上であることを特徴とする請求項1または3記載の親水膜被覆ガラス。

【請求項5】 ガラスは、親水膜を有した状態で曲げ成形および／または強化処理されていることを特徴とする請求項1乃至4記載の親水膜被覆ガラス。

【請求項6】 反射刺激純度が10%以下であることを特徴とする請求項1乃至5記載の親水膜被覆ガラス。

【請求項7】 親水膜が車両用窓ガラスの車外側となるように装着されてなることを特徴とする請求項1乃至6記載の親水膜被覆ガラス。

【請求項8】 下記工程からなる請求項1記載の親水膜被覆ガラスの製造方法。

- ① ガラス表面に、 $\text{SiO}_2$ 用原料を含む下層膜用原料からなる塗布液を塗布する工程、
- ②  $\text{SiO}_2$ 用および $\text{TiO}_2$ 用の各原料を含む上層膜用塗布液を塗布する工程、
- ③  $560^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ の温度で熱処理することにより、親水膜を形成する工程。

【請求項9】 親水膜を形成した後にガラスを熱処理することにより、曲げ成形および／または強化処理することを特徴とする請求項8記載の親水膜被覆ガラスの製造方法。

【請求項10】 上層膜用の $\text{TiO}_2$ の出発原料として、一次粒子の平均粒径が30nm以下の結晶性微粒子(Tp)および／またはそのゾル(Tps)と非結晶性原料(Ta)を用いて、これらの割合を $\text{TiO}_2$ 換算で、 $\text{Ta}/(\text{Tp}+\text{Tps}+\text{Ta})=0\sim 0.5$ とすることを特徴とする請求項8または9記載の親水膜被覆ガラスの製造方法。

【請求項11】 熱処理を行う前に $300^\circ\text{C}\sim 620^\circ\text{C}$ の温度でガラスの予備加熱処理を行うことを特徴とする請求項8乃至10記載の親水膜被覆ガラスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ビル用窓や車両用窓などの窓ガラス、特に曲げ成形や強化処理された窓ガラスにおいて用いられる親水性による防汚性と雨天時等における視認性向上機能を有する親水膜被覆ガラスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 車両用窓ガラスなどに防汚性付与や雨天時の視認性向上のための方法として、水を弾くようにする撥水处理と水とのなじみをよくする親水处理が知られている。そのうち、親水处理としては、例えば、自動車のドアミラー用として界面活性剤を主成分とする親水处理スプレーがカー用品店で発売されている。また最近、光触媒効果を利用した親水处理が注目されており、例えば、特開平5-253544号公報に記載のアナターゼ型チタニアを主体とする光触媒微粉末をその一部がバインダ層表面から露出するようにした板状部材をはじめ多数の特許が知られている。光触媒材料としても石原テクノのST-K01やST-K03、多木化学のタイノックCA-62などのコーティング剤が発売されており、これらを基材に塗布し常温もしくは低温での熱処理により優れた光触媒効果による防汚効果を発現することが知られている。

【0003】 さらに、東陶機器のハイドロテクトウィンドウフィルムのように樹脂基材上に光触媒機能を有する親水膜を形成したフィルムをガラスに貼り付けることで視認性と防汚性を確保する商品が既に市販されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、界面活性剤を使った親水处理スプレーなどは吹き付け直後は良好な視界が確保されるが、短期間に界面活性剤が雨で流れ落ちるため、効果を享受できる期間が非常に短いという問題があった。

【0005】 光触媒効果を用いた親水处理は、上述の界面活性剤系親水处理と異なり、流れ落ちることが少なく、また光触媒効果により汚れを分解する効果によって長期に親水性を発現できる。しかしながら、上述の特開平5-253544号公報記載の被膜や市販されている光触媒コーティング剤をガラスに塗布し、光触媒機能を有する被膜を形成する場合には大きな問題があった。ビルや車両の窓に使われているガラスは $\text{Na}_2\text{O}$ と $\text{CaO}$ と $\text{SiO}_2$ を主成分とするソーダライムシリケートガラスと呼ばれるガラスであり、前述の被膜をこのガラスに成膜した後、車両用などに用いられているガラスのように曲げ成形或いは強化処理のための熱処理を行うと、熱処理の際に主にナトリウムがガラスから被膜中に溶出し、光触媒効果を発現する半導体(例えばアナターゼ型チタニア)の光触媒効果を著しく減少・消失させてしまう問題があった。このため基材がガラスの場合には、著

しく被膜の膜厚を増やすか或いは基材の表面に接合された透明で光触媒性半導体材料を含む層を備えた乗り物用前後方窓ガラスについて記載された特開平9-227159号公報のように、曲げ成形或いは強化処理のための熱処理を行った後に光触媒膜を低温で処理するかしくは、膜強度などの耐久性面で十分満足できるものが得られず、長期に効果を享受できない問題があった。また、光触媒機能を有する親水膜が付いたフィルムをガラスに貼り付ける場合についても、強度の問題や、基材のフィルム自体の劣化などの問題があり、長期に効果を享受できなかつた。

【0006】これらの問題に加え、任意のガラスサイズで形状を作ることや、成膜の容易さや品質管理のし易さなどから、車両へのガラス装着前に、既にガラス表面に親水膜が形成されており、しかも光触媒効果による親水性と耐久性があるガラスが望まれている。特に、平板状のガラスに親水膜を成膜したのち、曲げ成形や強化処理などの熱処理を行っても光触媒効果による親水性能が十分に発揮される光触媒作用を有する親水膜被覆ガラスが求められている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述した課題に鑑みてなしたものであり、ガラス表面に、 $\text{SiO}_2$ のみ、または $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ の何れか1つ以上と $\text{SiO}_2$ からなる下層膜と、その上に $\text{ZrO}_2$ と $\text{TiO}_2$ と $\text{SiO}_2$ からなる上層膜を積層し、特に上層膜の成分比を限定した親水膜を被覆することにより、該ガラスは曲げ成形および／または強化処理などの高温での熱処理を行っても、長期に亘って優れた親水機能を発現するのに必要な光触媒効果と耐摩耗性などの耐久性を十分に発現できることを見出した。

【0008】すなわち、本発明の親水膜被覆ガラスは、ガラス表面に $\text{SiO}_2$ のみ、または $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ の何れか1つ以上と $\text{SiO}_2$ からなる下層膜と、 $\text{TiO}_2$ と $\text{SiO}_2$ からなり、且つ $\text{TiO}_2$ と $\text{SiO}_2$ との重量比が $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2=1:1\sim 4:1$ からなる上層膜が積層されてなることを特徴とする。

【0009】また、本発明の親水膜被覆ガラスは、上層膜の重量に対して、30重量%以下の $\text{ZrO}_2$ をさらに含有することを特徴とする。

【0010】さらに、本発明の親水膜被覆ガラスは、下層膜、上層膜の膜厚は、何れも50nm～200nmであることを特徴とする。

【0011】さらに、本発明の親水膜被覆ガラスは、下層膜がその膜中に $\text{Al}_2\text{O}_3$ が含まれない場合には、下層膜の全酸化物に対する $\text{SiO}_2$ 含有量は50重量%以上であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が含まれる場合には、下層膜の全酸化物に対して、 $\text{SiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の合計の含有量が40重量%以上であることを特徴とする。

【0012】さらにまた、本発明の親水膜被覆ガラスは、親水膜を有した状態でガラスが曲げ成形および／または強化処理されていることを特徴とする。

【0013】さらに、本発明の親水膜被覆ガラスは、反射刺激純度が10%以下であることを特徴とする。

【0014】さらに、本発明の親水膜被覆ガラスは、親水膜が車両用窓ガラスの車外側となるように装着されることを特徴とする。

【0015】また、本発明の親水膜被覆ガラスの製造方法は、下記工程からなることを特徴とする。

①ガラス表面に、 $\text{SiO}_2$ 用原料を含む下層膜用原料からなる塗布液を塗布する工程、

② $\text{SiO}_2$ 用および $\text{TiO}_2$ 用の各原料を含む上層膜用塗布液を塗布する工程、

③560℃～700℃の温度で熱処理することにより、親水膜を形成する工程。

【0016】さらに、本発明の親水膜被覆ガラスの製造方法は、親水膜を形成した後にガラスを熱処理することにより曲げ成形および／または強化処理することを特徴とする。

【0017】さらに、本発明の親水膜被覆ガラスの製造方法は、上層膜用の $\text{TiO}_2$ の出発原料として、一次粒子の平均粒径が30nm以下の結晶性微粒子(Tp)および／またはそのゾル(Tps)と非結晶性原料(Ta)を用いて、これらの割合を $\text{TiO}_2$ 換算で、 $\text{Ta}/(\text{Tp}+\text{Tps}+\text{Ta})=0\sim 0.5$ とすることを特徴とする。

【0018】またさらに、本発明の親水膜被覆ガラスの製造方法は、熱処理を行う前に300℃～620℃の温度でガラスの予備加熱処理を行うことを特徴とする

【0019】

【発明の実施の形態】本発明は、ガラス表面に $\text{SiO}_2$ のみ、または $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ の何れか1つ以上と $\text{SiO}_2$ からなる下層膜と、その上に $\text{ZrO}_2$ と $\text{TiO}_2$ と $\text{SiO}_2$ からなる上層膜を積層し、高温で熱処理することにより光触媒機能を有する親水膜被覆ガラスを作製することができる。

【0020】基材に用いるガラスは、特に特殊なガラスである必要はなく、通常の車両用窓ガラスならびに建築用窓ガラスなどに用いられている $\text{Na}_2\text{O}$ や $\text{CaO}$ などのアルカリ成分やアルカリ土類成分を含むシリケートガラスを用いることができる。また無着色のクリアをはじめグリーン、ブロンズなどの色に着色したガラスも用いることができる。

【0021】ガラス表面に形成される下層膜の成分の $\text{SiO}_2$ は、熱処理時のガラスから溶出物の上層膜への侵入を抑制する。さらに、 $\text{SiO}_2$ 以外の含有量の調整により化学的耐久性向上や、上層膜とガラスとの密着性向上や、親水膜付きガラスの反射光の刺激純度を抑えることができる。特に、耐酸性、耐アルカリ性、耐水性など

の化学的耐久性を向上させるためには、各酸化物の電荷が零になるpH (Point of Zero Charge) を参考に各酸化物の含有量比を選択する。

【0022】また反射光の刺激純度を抑えるには、下層膜中のそれぞれの屈折率の異なる酸化物の含有比と膜厚を、上層膜の屈折率と膜厚に合わせて制御する。本発明で用いられる上層膜の屈折率はガラスよりも高く、下層膜の屈折率制御を行わない場合、紫色などのガラス本来の反射色と大きく異なる色になる場合があり、用途によっては商品性を大きく損なうことがある。この際には組成と膜厚調整により一般に無光彩と言われる刺激純度を10%以下に制御することができる。これらのことから、下層膜に $Al_2O_3$ が含まれない場合は、下層膜の全酸化物に対する $SiO_2$ 含有量は50重量%以上が好ましい。また下層膜に $Al_2O_3$ が含まれる場合は、下層膜の全酸化物に対して、 $SiO_2$ と $Al_2O_3$ の合計の含有量が40重量%以上が好ましい。なお、下層膜の最終膜厚は、ガラスからの溶出物抑制と耐摩耗性などの耐久性から50nm~200nmにすることが好ましい。また、下層膜に用いられる $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Ta_2O_5$ の原料としては、例えば各種金属アルコキシド、硝酸塩、塩化物や、熱処理後に各種酸化物となる市販の薬液を用いることができる。

【0023】下層膜上に形成される上層膜は、親水性と耐久性を向上する成分の $SiO_2$ と主に光触媒効果を発現する成分の $TiO_2$ からなり、光触媒効果と耐久性、特に耐摩耗性から、上層膜中の $TiO_2$ と $SiO_2$ の比を重量比で $TiO_2:SiO_2=1:1\sim4:1$ にする必要がある。その最終膜厚は光触媒効果と親水性、耐久性から50nm~200nmにすることが好ましい。 $ZrO_2$ は、 $SiO_2$ と併用して耐アルカリ性をはじめとする化学的耐久性と光触媒活性を向上する効果があるが、上層膜の全酸化物量に対する含有量が30重量%を超えると上層膜が白濁してガラスとしての外観が損なわれるため、含有量を0~30重量%にする必要がある。

【0024】上層膜を構成する $ZrO_2$ の原料としては、最終熱処理後に酸化ジルコニウムを生成するものであればよく、ジルコニウムプロポキシドやジルコニウムブトキシドなどの金属アルコキシドや、塩化ジルコニウムやオキシ塩化ジルコニウム(8水和物)などの塩化物、オキシ硝酸ジルコニウム(2水和物)などの硝酸塩、 $Zr(OC_2H_5)_{x-1}Cl_y$  (m, x, y: 整数,  $x+y=4$ ) で表される塩素含有ジルコニウムアルコキシドなどが使用できる。

【0025】上層膜を構成する $SiO_2$ の原料としては、最終熱処理後に酸化ケイ素を生成するものであればよく、例えば、テトラメトキシシランやテトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランなどのアルコキシシランや、それらの加水分解物や重縮合物およびアセチルアセトンなどの安定化剤で

安定化したもの、また粒子径40nm以下の微粒子シリカや、さらに市販のシリカ薬液、例えばコロコートP(コロコート製)、MSH2(三菱化学製)、CSG-DI-0600(チッソ製)、IPA-ST(日産化学工業)などを用いることができる。

【0026】上層膜を構成する $TiO_2$ の原料としては、ガラスの透明性を保つため一次粒子の平均粒径が30nmの結晶性微粒子(Tp)および/またはそれを溶媒に分散したゾルを用いることができ、例えば、粉体状の光触媒用 $TiO_2$ 微粒子(Tp)としては、例えば、ST-01、ST-21(石原テクノ製)、SSP-25、SSP-20(堺化学工業製)、PC-101(チタン工業製)、スーパータイタニアF-6、スーパータイタニアF-5(昭和タイタニウム製)、DN-22A(古河機械金属製)などを用いることが可能である。また、結晶性微粒子分散ゾル薬液(Tps)としては、例えば、STS-01、STS-02(石原テクノ製)、A-6、M-6(多木化学製)などを用いることも可能であり、さらに、光触媒用 $TiO_2$ 微粒子とシリカ原料との混合物であるST-K01、ST-K03(石原テクノ製)なども用いることができる。さらに下層膜との密着性向上や耐摩耗性などの耐久性を向上させるために $TiO_2$ の原料に結晶性微粒子(Tp)や結晶性微粒子分散ゾル(Tps)に、チタンイソプロポキシドやチタンブトキシドなどのTiアルコキシドや $TiCl_4$ のような塩化物、 $Ti(OC_2H_5)_{x-1}Cl_y$  (m, x, y: 整数,  $x+y=4$ ) で表される塩素含有ジルコニウムアルコキシドなど、およびそれらをアセチルアセトンなどの安定化剤で安定化したものなどの非結晶性原料(Ta)を混合することもできる。なお、粉体状の光触媒用 $TiO_2$ 微粒子は、粉体を液体に分散するのに一般的に用いられる混合操作、例えばボールミルなどで容易に被膜薬液に分散することができ、その際 $ZrO_2$ 源や $SiO_2$ 源、非結晶性 $TiO_2$ 原料(Ta)と一緒に混合・分散しても問題ない。この際、一次粒子の平均粒径が30nm以下の結晶性微粒子(Tp)および/またはそのゾル(Tps)と非結晶性原料(Ta)の割合が $TiO_2$ 換算で、 $Ta/(Tp+Tps+Ta)$ が0.5を超えると上層膜が白濁してガラスとしての透明性が損なわれるため、 $Ta/(Tp+Tps+Ta)$ は0~0.5、好ましくは0.03~0.45、にすることが望ましい。

【0027】ガラス表面に下層膜と上層膜を成膜した後は、例えば、車両用ガラスに対しては、必要な形に切断された後、さらに曲げ成形、場合によってはドアガラスやバックウインドウガラスのように曲げ成形および/または強化処理するためにガラス温度で560℃~700℃、より好ましくは600℃~700℃の高温で熱処理を行う。このことにより、ガラスが曲げ成形および/または強化処理されると共に、下層膜と上層膜が強固にガ

ラスに焼き付き、十分な耐久性を得ることができる。さらに上層膜の $TiO_2$ の結晶性が一部向上する効果もある。なお、自動車用窓ガラス以外のガラスについては、高温での熱処理の際の曲げ成形、強化処理を行わないこともできる。

【0028】なお、ガラス上に下層膜と上層膜を成膜した後上記高温での熱処理を行う前に、ガラスを切断する際や一時保管などの工程を経る場合の傷や湿度などによる膜の変質を防ぐなどの生産上の目的から、下層膜と上層膜をガラス上に積層した後、560～700℃で熱処理する前にガラス温度で300℃～620℃、より好ましくは450℃～620℃で予備加熱し、被膜にある程度の強度を持たせることを必要に応じて行うこともできる。なお、これらの予備加熱については、曲げ成形や強化処理を行う車両用ガラス以外にも、例えばビルの強化窓や半強化窓などの高温で熱処理を行う場合に対しても同様である。

【0029】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、本発明の親水膜被覆ガラスの評価方法を以下に示す。

【0030】〔評価方法〕得られたサンプルについて、車両用の車外側に親水膜を用いた親水膜付きバックウィンドガラスとして下記の評価を行った。評価結果を表1に示した。

【0031】①初期ヘーズ

ガラスに必要な透視性を評価するためにヘーズ値（曇価）を測定した。ヘーズ値 $H_0$ が1%以下を合格（○）とし、 $H_0$ が1%より大きいものは不合格（×）とした。

【0032】②耐摩耗性

実使用において膜が容易に剥離せず、また使用中に著しく傷つき白濁することがないことを確認するために、摩耗ホイールCS-10F、荷重500gfでテーパー式摩耗試験でヘーズ値を評価した。判定は、初期ヘーズ値 $H_0$ と1000回転中の最大ヘーズ値 $H_{max}$ とのヘーズ変化量 $\Delta H$ （ $\Delta H = H_{max} - H_0$ ）が $\Delta H \leq 2\%$ であり、かつ1000回転後に親水膜が残っている場合を合格（○）とし、 $\Delta H > 2\%$ または1000回転後に親水膜が剥離しているものを不合格（×）とした。

【0033】③光触媒活性

表面に付いた汚れを分解する能力の光触媒活性をステアリン酸の分解度で評価した。評価方法は、Paragon 1000（Perkin-Elmer Co., Ltd. 製FT-IR分光装置）を用いて、2910 $cm^{-1}$ から2920 $cm^{-1}$ に現れるステアリン酸のC-H伸縮振動に起因するピーク強度（吸光度A）を、ステアリン酸塗布前 $A_0$ とステアリン酸塗布時 $A_1$ および紫外線を1時間照射した後 $A_2$ についてそれぞれ求め、ピーク

強度の変化量： $\{(A_0 - A_1) - (A_1 - A_2)\} \times 1000$ を算出しステアリン酸の分解度とした。（ステアリン酸分解度が大きいほど光触媒活性は高くなる）。なお、ステアリン酸のサンプルへの塗布は3wt%ステアリン酸-エタノール溶液にサンプルを浸漬し、8mm/secで引き上げることで行った。紫外線源にはブラックライトFL15BLB（東芝電気製）を用いて、サンプル表面の紫外線強度を4mW/cm<sup>2</sup>（365nm）とした。判定は、前記ピーク強度の変化量が5以上の場合を合格（○）とし、5未満を不合格（×）とした。

【0034】④親水維持性

防汚性と雨天時の視認性を向上させるためには光触媒活性以外に一度親水化された表面の親水性がある期間維持されることが重要である。親水維持性は、サンプル作製後、7日間紫外線強度1 $\mu W/cm^2$ （365nm）以下の環境下の実験室に放置した後の水に対する接触角で評価した。判定は、7日後の接触角 $\theta$ が $\theta \leq 20^\circ$ を合格（○）とし、 $\theta > 20^\circ$ を不合格（×）で示した。

【0035】

20 【実施例1】〔サンプル作製〕下層膜の被膜液の $TiO_2$ 原料にチタンイソプロポキシドをアセチルアセトンで安定化したものを、 $SiO_2$ 原料にCSG-DI-0600（チッソ製）を用いて、溶媒にエタノール（キシダ化学製）を用いて、下層膜の成分比が酸化物重量換算で27 $TiO_2 \cdot 73SiO_2$ になるよう調合した。上層膜の被膜液の $SiO_2$ 原料にCSG-DI-0600（チッソ製）、結晶性 $TiO_2$ 微粒子原料と $SiO_2$ 原料にST-K01（ $TiO_2 : SiO_2 = 8 : 2$ 〔酸化物重量換算〕、石原テクノ製）を用いて、溶媒にエタノール（キシダ化学製）と1-メトキシ-2-プロパノール（キシダ化学製）を用いて、被膜成分比が酸化物重量換算で40 $SiO_2 \cdot 60TiO_2$ （結晶性 $TiO_2$ 微粒子原料からの $TiO_2$ ）になるよう調合した。

30 【0036】次に水と洗剤とセリアでよく洗浄したグリーン色のフロートガラス板（ソーダライムシリケートガラス、ガラスサイズ：1000mm×1800mm、ガラス厚み：3.5mm）に、ディップコート法で下層膜被膜液を用いてコートし、200℃で乾燥し、ガラス温度を室温に下げた後、さらに上層膜被膜液を用いてコートし、200℃で乾燥した後、ガラス温度で600℃で熱処理を行い、所定の形状に切断、シーミング、黒枠と熱線のプリントの前処理を行い、ガラス温度で最高650℃で曲げ焼成を行うことにより、膜厚が80nmで屈折率が1.60の27 $TiO_2 \cdot 73SiO_2$ の下層膜と膜厚が80nmで屈折率が1.69の40 $SiO_2 \cdot 60TiO_2$ （結晶性 $TiO_2$ 微粒子原料からの $TiO_2$ ）の上層膜で被膜されたバックウィンドウガラスを得た。

50 【0037】〔評価結果〕得られた親水膜被覆ガラスを前記に示す方法で評価した結果、表1に示すように、サ

サンプルは光触媒活性を持ちつつ、車両用の窓ガラス（膜側が車外側）に使用しても十分な耐摩耗性と親水性を有していた。さらに“JIS Z 8701記載の刺激純度の求め方”でサンプルの可視光反射の刺激純度を求めたところ、6.5%と低い値が得られ、見た目にも親水膜を設けたことによる大きな反射色の変色はなく、商品性を大きく損なうことはなかった。

\*

サンプル	初期ヘーズ	耐摩耗性	光触媒活性	親水維持性	総合評価
実施例1	○	○	14	○	合格
実施例2	○	○	10	○	合格
実施例3	○	○	18	○	合格
比較例1	○	×	30	○	不合格
比較例2	○	○	1	○	不合格
比較例3	○	○	2	○	不合格
比較例4	×				不合格
比較例5	×				不合格

\*【0038】なお、通常のバックウインドウガラスをリファレンスとして実際に屋外曝露して汚れの付き具合を評価したところ、被膜の付いていないガラスに比べて格段に汚れが少ないことが確認できた。

【0039】

【表1】

【0040】

【実施例2】上層膜の被膜液の $ZrO_2$ 原料に $ZrOCl_2$ （キシダ化学製）、 $SiO_2$ 原料にCSG-DI-0600（チッソ製）、 $SiO_2$ 原料と結晶性 $TiO_2$ 微粒子原料にMSH2（三菱化学製）とPC-101（チタン工業製）とをエタノール（キシダ化学製）にボールミルで分散した薬液を用いて、さらに非結晶性 $TiO_2$ 原料にチタンイソプロポキシド（キシダ化学製）をアセチルアセトン（キシダ化学製）で安定化した薬液を用いて、溶媒にエタノールと1-メトキシ-2-プロパノール（キシダ化学製）を用いて、被膜成分比が酸化物重量換算で $10ZrO_2 \cdot 30SiO_2 \cdot 40TiO_2$ （結晶性 $TiO_2$ 微粒子原料からの $TiO_2$ ） $\cdot 20TiO_2$ （非結晶性 $TiO_2$ 原料からの $TiO_2$ ）になるよう調合し、曲げ焼成後に膜厚が85nmで屈折率が1.77の $10ZrO_2 \cdot 30SiO_2 \cdot 40TiO_2$ （結晶性 $TiO_2$ 微粒子原料からの $TiO_2$ ） $\cdot 20TiO_2$ （非結晶性 $TiO_2$ 原料からの $TiO_2$ ）の上層膜になるようにした以外は実施例1と同様に行った。

【0041】表1に示すように、サンプルは光触媒活性を持ちつつ、車両用の窓ガラス（膜側が車外側）に使用しても十分な耐摩耗性と親水性を有していた。また可視光反射の刺激純度は0.3%と非常に低い値が得られ、見た目にも親水膜を設けたことによる反射色の変色がなく基板としたガラスと比べて全く違和感がなかった。さらにサンプルの耐酸性と耐アルカリ性を調べるため、 $23^\circ C \pm 2^\circ C$ に保った1規定の塩酸に24時間浸漬後の外観評価と、 $23^\circ C \pm 2^\circ C$ に保った1規定の水酸化ナトリウムに8時間浸漬後の外観評価を行ったが、全く変化がなく優れた耐薬品性を有していた。

【0042】なお、通常のバックウインドウガラスをリファレンスとして実際に屋外曝露して汚れの付き具合を

評価したところ、被膜の付いていないガラスに比べて格段に汚れが少ないことが確認できた。

【0043】

【実施例3】上層膜の被膜液の被膜成分比が酸化物重量換算で $40SiO_2 \cdot 40TiO_2$ （結晶性 $TiO_2$ 微粒子原料からの $TiO_2$ ） $\cdot 20TiO_2$ （非結晶性 $TiO_2$ 原料からの $TiO_2$ ）になるように調合し、曲げ焼成後に膜厚が80nmで屈折率が1.67の $40SiO_2 \cdot 40TiO_2$ （結晶性 $TiO_2$ 微粒子原料からの $TiO_2$ ） $\cdot 20TiO_2$ （非結晶性 $TiO_2$ 原料からの $TiO_2$ ）の上層膜になるようにした以外は実施例2と同様に行った。

【0044】表1に示すように、サンプルは光触媒活性を持ちつつ、車両用の窓ガラス（膜側が車外側）に使用しても十分な耐摩耗性と親水性を有していた。また可視光反射の刺激純度を求めたところ、8.5%と低い値が得られ、見た目にも親水膜を設けたことによる大きな反射色の変色はなく、商品性を大きく損なうことはなかった。なお、通常のバックウインドウガラスをリファレンスとして実際に屋外曝露して汚れの付き具合を評価したところ、被膜の付いていないガラスに比べて格段に汚れが少ないことが確認できた。

【0045】

【比較例1】上層膜の被膜液の結晶性 $TiO_2$ 微粒子原料と $SiO_2$ 原料にST-K01（ $TiO_2 : SiO_2 = 8 : 2$  [酸化物重量換算]）とエタノール（キシダ化学製）と1-メトキシ-2-プロパノール（キシダ化学製）を用いて、下層膜を設けずガラス上に直接ST-K01の被膜を成膜し、曲げ焼成後に膜厚が300nmになるようにした以外は実施例1と同様に行った。表1に示すように、耐摩耗性がなかった。

【0046】



【比較例2】被膜液にST-K03 ( $\text{TiO}_2$ : $\text{SiO}_2$ =5:5重量比、石原テクノ製)とエタノール(キシダ化学製)と1-メトキシ-2-プロパノール(キシダ化学製)を用いて、下層膜を設けずガラス上に直接ST-K03の被膜を成膜し、曲げ焼成後に膜厚が90nmになるようにした以外は実施例1と同様に行った。表1に示すように、光触媒活性がなかった。

【0047】

【比較例3】上層膜の被膜液の被膜成分比が酸化物重量換算で60 $\text{SiO}_2$ ・40 $\text{TiO}_2$ (結晶性 $\text{TiO}_2$ 微粒子原料からの $\text{TiO}_2$ )になるように調合し、曲げ焼成後に60 $\text{SiO}_2$ ・40 $\text{TiO}_2$ (結晶性 $\text{TiO}_2$ 微粒子原料からの $\text{TiO}_2$ )の上層膜になるようにした以外は実施例2と同様に行った。表1に示すように、光触媒活性がなかった。

【0048】

【比較例4】上層膜の被膜液の被膜成分比が酸化物重量換算で40 $\text{SiO}_2$ ・20 $\text{TiO}_2$ (結晶性 $\text{TiO}_2$ 微粒子原料からの $\text{TiO}_2$ )・40 $\text{TiO}_2$ (非結晶性 $\text{TiO}_2$ 原料からの $\text{TiO}_2$ )になるように調合し、曲げ焼成後に40 $\text{SiO}_2$ ・20 $\text{TiO}_2$ (結晶性 $\text{TiO}_2$ 微粒子 \* 10

\*原料からの $\text{TiO}_2$ )・40 $\text{TiO}_2$ (非結晶性 $\text{TiO}_2$ 原料からの $\text{TiO}_2$ )の上層膜になるようにした以外は実施例3と同様に行った。表1に示すように、初期ヘーズが不合格で視認性がなかった。

【0049】

【比較例5】上層膜の被膜液の被膜成分比が酸化物重量換算で50 $\text{ZrO}_2$ ・10 $\text{SiO}_2$ ・40 $\text{TiO}_2$ (結晶性 $\text{TiO}_2$ 微粒子原料からの $\text{TiO}_2$ )になるよう調合し、曲げ焼成後に50 $\text{ZrO}_2$ ・10 $\text{SiO}_2$ ・40 $\text{TiO}_2$ (結晶性 $\text{TiO}_2$ 微粒子原料からの $\text{TiO}_2$ )の上層膜になるようにした以外は実施例2と同様に行った。表1に示すように、初期ヘーズが不合格で視認性がなかった。

【0050】

【発明の効果】以上のように、本発明の親水膜被覆ガラスによれば、親水性による雨天時の視認性向上や防汚などの目的で、車両用の窓ガラスの車外側に親水膜を使うような耐久性を要する使用環境でも、曲げ成形及び/または強化処理のための熱処理前に親水膜を成膜しても十分な耐久性と光触媒による親水性や防汚性などを持つガラスを提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 本城 啓司  
三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子  
株式会社硝子研究所内

(72)発明者 西田 佳弘  
三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子  
株式会社硝子研究所内

Fターム(参考) 4G059 AA01 AB06 AB09 AB11 AC21  
GA01 GA12